

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.07.03

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 7月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-221995
[ST. 10/C]: [JP 2002-221995]

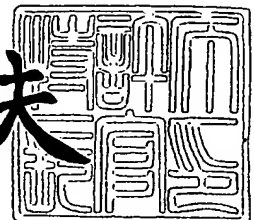
出 願 人
Applicant(s): セイコーエプソン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J0091933

【提出日】 平成14年 7月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 ウィリアム マリット

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095728

【弁理士】

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

【識別番号】 100107076

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤網 英吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109826

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性インク組成物、これを用いた記録方法、および記録物ならびにポリウロン酸誘導体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 顔料分散水性インク組成物であって、

(a) 主溶媒としての水と、

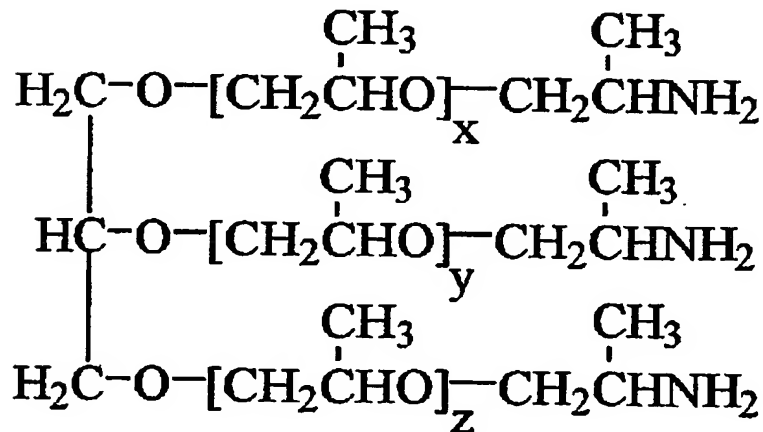
(b) 顔料と、

(c) 顔料分散剤として、ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミノ化されてなるポリウロン酸誘導体と、を含んでなる、インク組成物。

【請求項 2】 前記ポリウロン酸が、1, 4-結合ポリ（ α -D-ガラクトン酸）または1, 4-結合ポリ（ α -L-グルロン酸）を主成分とするものである、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】 前記グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが、以下の一般式で表わされる、請求項 1 または 2 に記載の水性インク組成物。

【化 1】



ここで、 $x + y + z$ の総和の平均値は、10 以上 100 以下である。

【請求項 4】 顔料 0.1～10 重量%と、顔料分散剤 0.1～20 重量%と、水性キャリア媒体 70～99.8 重量%とを含有してなる、請求項 1～3 のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項 5】 前記ポリウロン酸部分の数平均分子量が 700 以上である請

求項 1～4 のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項 6】 前記顔料分散剤のポリウロン酸部分が、有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物、およびそれらの混合物からなる群から選択された中和剤で中和されたものである、請求項 1～5 のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載のインク組成物を記録媒体に付着させることを特徴とする記録方法。

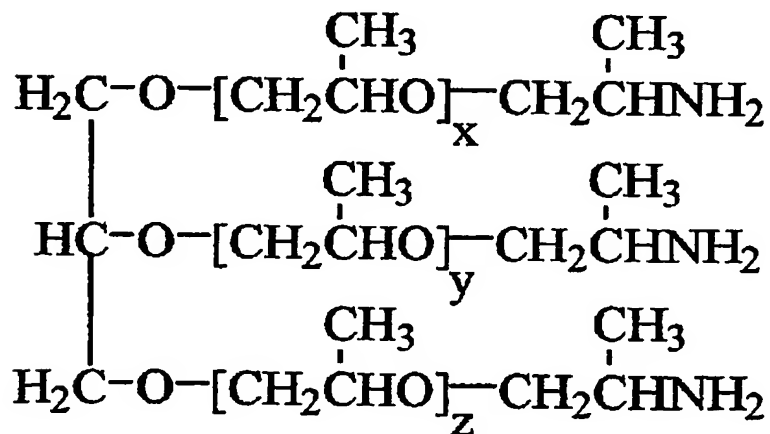
【請求項 8】 請求項 1～6 のいずれかに記載のインク組成物の液滴を吐出させて記録媒体上に付着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 9】 請求項 7 または 8 に記載の記録方法によって記録された記録物。

【請求項 10】 ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミノ化されてなる、ポリウロン酸誘導体。

【請求項 11】 前記グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが以下の一般式で表わされる、請求項 10 に記載のポリウロン酸誘導体。

【化 2】



ここで、 $x + y + z$ の総和の平均値は、10 以上 100 以下である。

【請求項 12】 前記ポリウロン酸部分の数平均分子量が 700 以上である請求項 10 または 11 に記載のポリウロン酸誘導体。

【請求項 13】 請求項 10～12 のいずれかに記載のポリウロン酸誘導体を含んでなる、顔料分散剤。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、とりわけ普通紙において、信頼性のある印刷性能を得られるとともに、印字品質の優れた印刷画像が得られる顔料分散水性インク組成物に関する。特に、インクジェット記録用顔料分散性インク組成物に関する。また、本発明は、単純な工程かつ低コストで調製できる、顔料分散水性インク組成物の1つの構成物である顔料分散剤に関する。

【0002】**【従来の技術】**

インクジェット印刷は、コンピュータにより発生するデジタル信号にプリンタが応答してインク滴を生成する非インパクト印刷法である。インク滴は、紙や透明フィルム等の基材に付着する。インクジェットプリンタは、印字品質、低コスト、比較的静かな動作音、グラフィック形成能により、広く普及している。

【0003】

インクジェットプリンタに使用されるインクは、染料系インクまたは顔料系インクに分類できる。染料系インクは、ほとんどの用途において満足できるものであるが、一般的に耐光性および耐水性に劣ることがある。印刷物にはある程度の耐久性が期待されるため、染料系インクにより得た印刷画像が耐光性および耐水性において劣ることは問題となる。一方、顔料系インクは、耐光性および耐水性に優れる。したがって、耐久性が求められる印刷物においては、染料系インクよりも顔料系インクが一般的に好ましい。

【0004】

インクジェット記録において、主に以下の3つの事項が重要とされている。すなわち、(1) 信頼性、(2) 乾燥速度、および(3) 印刷物品質である。信頼性は、一般に以下の4つの基準で評価される。その第一は、インク滴重量が経時的に変化せず、かつ良好な方向性が維持されることを内容とする、連続印刷条件下における耐久性である。良好な方向性とは、ノズルから吐出されるインク滴の角度のずれがノズル面に対して垂直から $\pm 0.5^\circ$ 内であることを意味する。そ

の第二は、印刷が停止している間に、ノズルが閉塞しないことを内容とする、断続的印刷条件下における耐久性である。その第三は、ノズルに対して限定された量の吸引操作を行なうことにより、最初の印刷動作と変わらない印刷動作（インク滴重量および良好な方向性）を回復できることを内容とする、プリントヘッド内でのインクの長期保存耐久性である。その第四は、2つの極端な温度条件下における保存、さらには極端な温度に繰り返しさらされたときに、長時間にわたりインクがその化学的および物理的安定性を保持することを内容とする、保存安定性である。

【0005】

インクの乾燥速度は、プリンタの処理速度を決定する重要な因子である。ページプリンタでは、印刷された用紙上のインクは、次の用紙が接触する前に乾燥状態になければならない。もしインクが乾燥していないならば、汚れが生じる。

【0006】

印刷物品質は、一般に、2つの因子により定義される。すなわち、（１）カラー特性、および（２）非カラー画像特性である。インクのカラー特性は、光学濃度および色相を決定する色座標により測定される。また、画像の精細度を決定する非カラー特性とは、解像度（単位面積当たりの液滴数）、1滴当たりの被覆面積、エッジの鋭さもしくは鮮鋭度、およびサテライト（印刷文字の周囲の漂遊液滴）もしくはフェザリング（ヒゲ状にじみ）等のドット周囲の欠陥を意味する。

【0007】

インクジェット記録において重要なことは、エッジが鋭く、または画像が鮮鋭で、かつできるだけフェザリングと呼ばれるにじみの少ない印刷物を、「普通紙」において得ることができるかどうか、ということである。ここで「普通紙」とは、広範な多種多様な市販の紙、とりわけ静電コピーに用いられる紙を意味する。このような市販の紙は、インクジェットプリンタに適合された独特の構造、組成または狭い特性のものとはされていない。最近、普通紙に優れた印刷物品質を実現できるインクジェットプリンタが、益々求められている。本発明における主な焦点は、普通紙における、印刷画像のエッジの鋭さまたは鮮鋭度により定義される印刷物品質である。

【0008】

普通紙に良好な品質の印刷物を得られるように適切に構成された顔料系インクは、従来の顔料系インクや染料系インクよりも好ましい。インク滴が、インクジェット印刷により吐出され、紙面に接触すると、インクが接触点から広がり、紙に浸透する。ほとんどの普通紙に存在するセルロース繊維は、毛管作用により、個々の繊維の長さの方向に沿って液体を吸い込む芯の役割を果たす。着色剤を溶剤に均一に溶解した染料系インクの場合、着色剤は広がり、浸透し、セルロース繊維の長さ方向に沿って、着色剤は溶剤と全く同じ程度に吸い込まれる。染料系インクを用いた場合、得られる着色ドットのエッジの明瞭性が悪くフェザリングを伴うことがある。着色剤を溶剤に均一に分散した顔料系インクの場合、着色剤の分散安定性が紙との接触により失われない限り、着色剤は広がり、浸透し、セルロース繊維の長さ方向に沿って、溶剤とほぼ同じ程度にまで吸い込まれる。通常の顔料系インクを用いた場合、得られる着色ドットのエッジの明瞭性が悪くフェザリングを伴うことがある。これに対して、着色剤の分散安定性が紙との接触により失われてしまうように構成された顔料系インクでは、着色剤は広がらず、浸透せず、すなわちセルロース繊維の長さ方向に沿って吸い込まれない。この種のインクでは、着色剤は溶剤キャリアから効果的に分離する。その結果、エッジの境界が鮮明で、フェザリングは無視できる程度の着色ドットが得られる。

【0009】

水に顔料を分散させる分散剤は、当業者に公知であり、塗料等の被膜を種々の基材に適用するのに使用されてきた。安定な顔料の分散は、立体構造的な安定化のみによるか、または立体構造的な安定化とイオン安定化との両方の組み合わせにより安定性を付与する顔料分散剤を用いることにより得られる。立体構造的な安定化のみを付与するポリマー分散剤としては、例えば、非イオン性水溶性ポリマーに属するものであって、ポリビニルアルコール、セルロース樹脂、エチレンオキシド変性フェニルおよびエチレンオキシド／プロピレンオキシドポリマーなどが挙げられる。このようなポリマーを含有する顔料分散体は紙と接触しても、分散安定性を失わない。したがって、エッジの明瞭性が悪く、フェザリングの生じた印刷画像が得られることがある。

【0010】

立体構造的な安定化とイオン安定化との両方を付与するポリマー分散剤としては、例えば、中和したアクリル酸、マレイン酸またはビニルスルホン酸のモノマーから構成されたものが挙げられる。適切に構成された、立体構造的安定化／イオン安定化の種である、ポリマー分散剤を含有する顔料分散体は、理想的には、紙と接触すると分散安定性を失い、エッジ境界が鮮明でフェザリングが無視できる印刷画像が得られる。紙と接触したときに、この種のポリマー分散体が分散安定性を失う機構を、以下に説明する。

【0011】

この種のポリマーは、複数の中和された酸官能基を有し、アニオン性高分子電解質として分類できる。典型的に、アニオン性高分子電解質は、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の多価カチオンと結合する。多価カチオンが結合する強度および感度は、線電荷密度と高分子電解質の構造に依存する。複数の中和された酸官能基を有するポリマーを含有する適切に構成された顔料分散体では、ポリマーは、一般に普通紙の表面に存在する多価カチオンに結合する。もし多価カチオンとの結合が十分であれば、分散剤のアニオン電荷密度が部分的または完全に中和される。電荷の中和によりイオン安定化が失われるとともに、着色剤の分散安定性がなくなる。上記したように、着色剤の分散安定性がなくなると、着色剤が溶剤から分離する。その結果、フェザリングの無い、エッジの境界が鮮明な印刷画像が得られることとなる。

【0012】

高分子電解質に多価カチオンが結合する強度および感度は、高分子電解質の線電荷密度および高分子電解質の構造に依存する。一般的に、高分子電解質の線電荷密度が大きいほど、高分子電解質と多価カチオンとの間の結合相互作用が大きい。中和した酸官能基が隣接モノマー単位上にあるポリマーの線電荷密度は、中和した酸官能基が非イオン性モノマー単位をはさんで点在するモノマー単位上にあるポリマーよりも大きい。例えば、ポリアクリル酸の線電荷密度は、アクリル酸とスチレンとのランダムポリマーよりも大きい。高分子電解質の構造も、また、多価カチオンが結合する強度と感度に影響を及ぼす。もし、高分子電解質上の

結合部位が多価カチオンのイオン半径に最適に整合する形状および配位環境を有するならば、高分子電解質と多価カチオンとの間の結合相互作用は、特別の構造上の特徴を有しない類似の高分子電解質よりも大きい。 Ca^{2+} (イオン半径: 0.114 nm; 六配位) について最適である結合部位は、 Mg^{2+} (イオン半径: 0.086 nm; 六配位) に対しては、必ずしも最適ではないことは明らかである。一方で、 Ca^{2+} (イオン半径: 0.114 nm; 六配位) について最適である結合部位は、一価の Na^+ (イオン半径: 0.116 nm; 六配位) によく結合することは容易に理解される。

【0013】

しかしながら、親水性である中和されたアクリル酸、マレイン酸、またはビニルスルホン酸のモノマーのみから構成されているポリマー分散剤は、安定な顔料分散体を生じない。その理由は、親水性官能基が通常顔料の表面に十分に付着しないからである。安定な顔料分散体を得ることができるのは、顔料の表面に吸着し、かつ付着する1つ以上の疎水性部分を、ポリマー分散剤も含有する場合のみである。したがって、立体構造的な安定化とイオン安定化との両方を付与するポリマー分散剤は、疎水部分と親水性部分との両方を含有しなければならない。

【0014】

米国特許第6,242,529号には、疎水性ポリマーがポリウロン酸の還元末端に共有結合的に結合したポリウロン酸誘導体である分散剤として、上記の多数の特徴が記載されている。上記特許発明に係る疎水性ポリマーは、スチレンまたは置換スチレン、ビニルピリジンまたは置換ピリジン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリルロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンからなる群から選択された少なくとも1つのモノマーから生成されたホモポリマーまたはコポリマーである。疎水性ポリマーには、また、ポリ(ジメチルシロキサン)、疎水性ポリアミドおよび疎水性ポリアミンも含む。米国特許第6,242,529号に記載されている疎水性ポリマーのすべてが、直ちに使用できる形ではなく、かつ相対的に低価格で入手できない。ここにおける「直ちに使用できる形」とは、疎水性ポリマーが1つのアミン官能基または限定された小数のアミン官能基を有し、1工程でポリウロン酸の還元末端にアミンを

1つ共有結合的に結合できる状態にあるという意味である。

【0015】

疎水性ポリマーで、(1) スチレンまたは置換スチレン、ビニルピリジンまたは置換ピリジン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリルロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンからなる群から選択された少なくとも1つのモノマーから生成されたホモポリマーまたはコポリマーである疎水性ポリマー、および(2) 上記のように定義された、直ちに使用できる形の疎水性ポリマーは、Polymer Source Inc. 社(Dorval、ケベック州、カナダ)より市販されているが、その価格は、本発明における疎水性ポリマーの100倍を超える。このような価格は、相対的に低価格とは考えられない。同様に、疎水性ポリマーで、(1) ポリ(ジメチルシロキサン)で構成する疎水性ポリマー、および(2) 上記のように定義された直ちに使用できる形になっているポリ(ジメチルシロキサン)ポリマーは、Gelest, Inc. 社(Tullytown、ペンシルベニア州、米国)より市販されているが、その価格は、本発明における疎水性ポリマーの10から20倍である。このような価格も、また、相対的に低価格とは考えられない。疎水性ポリマーで、(1) 疎水性ポリアミドまたは疎水性ポリアミンである疎水性ポリマー、および(2) 上記のように定義された、直ちに使用できる形になっている疎水性ポリアミドまたは疎水性ポリアミンを市販している製造元は、現時点では、知られていない。したがって、顧客仕様の製品の調達価格は、禁止的に高価であると予測され得る。米国特許第6,242,529号には、疎水性ポリアミンが、まずポリウロン酸の還元末端に共有結合的に結合し、その後ポリアミン部分が疎水性ポリアミドまたは疎水性ポリアミンに変換されるという段階的な製造による、共有結合的な結合を有する疎水性ポリアミドまたは疎水性ポリアミンが報告されている。このアプローチでの出発物質は、上記記載の直ちに使用できる形ほど高価ではないが、2工程プロセスのコストは、出発物質の価格上の利点を大幅に超える。したがって、そのアプローチは、相対的に低価格とは考えられない。換言すると、米国特許第6,242,529号に記載された疎水性ポリマーはすべて、直ちに使用できる形で利用ができず、かつ相対的に低価格でないという両方の点におい

て短所がある。したがって、このような疎水性ポリマーを含有するポリウロン酸誘導体は、最適化の程度がより低い分散剤との価格競争に十分なほどの低コストでは製造できない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

上記の例より分かるように、信頼性のある印刷性能を得られるとともに、印字品質の優れた印刷画像が得られる、顔料分散水性インク組成物に対する改良の要求がある。また、最適化の程度がより低い分散剤および最適化の程度がより低い分散水性インク組成との価格性能上の優位性を実現できる、単純な工程かつ低コストで製造できる改良された分散剤に対する要求もある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

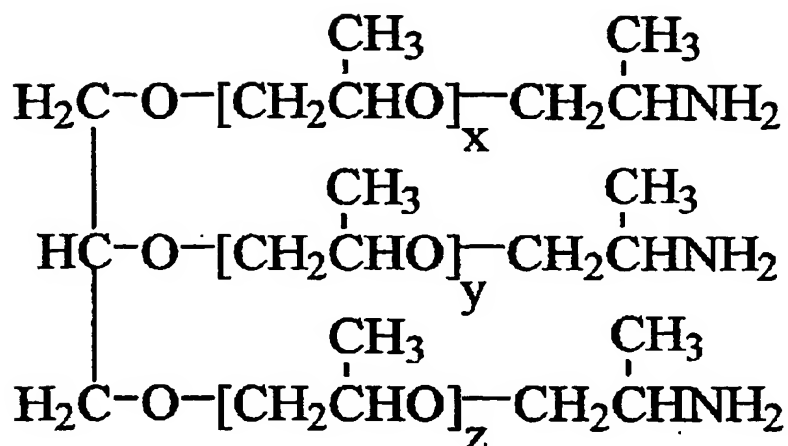
本発明の目的は、とりわけ普通紙において、信頼性のある印刷性能を得られるとともに、印字品質の優れた印刷画像が得られる、インクジェット印刷に使用される顔料分散水性インク組成物を提供することである。また、本発明は、単純な工程かつ低コストで製造できる、顔料分散水性インク組成物の構成物である分散剤を提供することも目的としている。

【0018】

そして、本発明によるインクジェット印刷に使用される顔料分散水性インク組成物は、主溶媒としての水と、顔料と、顔料分散剤として、ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミノ化されてなるポリウロン酸誘導体と、を含んでなる。本発明におけるグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンは、下記の一般式で表わされる。

【0019】

【化3】



【0020】

ここで、 $x + y + z$ の総和の平均値は、10以上100以下である。

【0021】

また、本発明は、新規のポリウロン酸誘導体およびそれを含んでなる新規の分散剤を提供することも目的とする。

【0022】

本発明に従って、ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミノ化されてなる、ポリウロン酸誘導体が提供される。また、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンがポリウロン酸の還元末端に還元的にアミノ化されてなるポリウロン酸誘導体を含んでなる分散剤も提供される。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明によるインク組成物は、プリントヘッドに設けられた複数個のノズルからインクを吐出する、当業者に公知の方法を使用するインクジェットプリンタで使用するのに好適である。さらに、本発明のインク組成物は、インクの使用条件がインクジェットプリンタほど厳しくない筆記具、例えばペンに使用することも可能である。

【0024】

<ポリウロン酸誘導体>

本発明におけるポリウロン酸誘導体は、米国特許第6, 242, 529号に記載される誘導体に類似するが、本発明における誘導体が低コストの疎水性ポリマー、即ちグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンより製造可能であることが、重大な相違点である。さらに、本発明におけるポリウロン酸誘導体は、上記低コストの疎水性ポリマー（グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン）を改質することなくそのまま用いることによって、即ちポリウロン酸の還元末端において1工程のみの還元的アミノ化反応を行うことによって、至極単純な工程で製造が可能である。換言すると、本発明における疎水性ポリマーは、直ちに使用できる形にある。上記したように、米国特許第6, 242, 529号において記載される疎水性ポリマーはすべて、直ちに使用できる形で利用ができず、かつ相対的に低価格でないという両方の点において短所がある。

【0025】

本発明におけるポリウロン酸誘導体は、2つの部分からなる。すなわち、親水性ポリウロン酸部分とグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンより誘導された疎水性ポリマー部分である。ポリウロン酸誘導体は、本発明によるインク組成物中の顔料を分散させる分散剤として機能する。このようにして得られる顔料分散水性インク組成物は、信頼性のある印刷性能と、優れた印字品質を有する印刷画像とを、とりわけ普通紙において、提供する。その理論的な理由は定かではないが、本発明の、疎水性部分と親水性部分とを併せ持つポリウロン酸誘導体は、従来知られた2つの部分を有するタイプの分散剤より、良好に機能すると予測される。したがって、分散が安定した顔料が得られ、フェザリングのない印刷画像が得られる。具体的には、ポリウロン酸誘導体の疎水性部分が顔料表面に付着し、顔料粒子をインク組成物中に良好に分散させる。また、ポリウロン酸誘導体のポリウロン酸部分には、多価カチオン、とりわけ二価のカルシウムイオン、との結合に適したサイズである上下、交互に並んだポケットが、カルボキシル基とヒドロキシル基により形成される。ポリウロン酸誘導体のポリウロン酸部分が、典型的な普通紙の表面に存在している多価カチオンに結合すると、顔料分散の安定性が破壊される。したがって、紙上で顔料は広がらず、フェザリングのない印刷画像が得られる。

【0026】

なお、本発明のポリウロン酸誘導体は、単純な工程かつ低コストで製造可能である新規化合物として提供される。したがって、本発明の別の様態としては、ポリウロン酸誘導体を含んでなる新規の分散剤が提供される。

【0027】

本発明によるインク組成物中の顔料分散剤の量は、約 0.1～30 重量%であり、より好ましくは 0.1～20 重量%である。

【0028】

<ポリウロン酸部分>

ポリウロン酸は、1, 4-結合ポリ (α -D-ガラクトツロン酸) および 1, 4-結合ポリ (α -L-グルロン酸) からなるポリウロン酸の群より選択される。ポリウロン酸は、天然物質から得ることができ、少量の他のウロン酸糖類/非ウロン酸糖類を含有することがある。1, 4-結合ポリ (α -D-ガラクトツロン酸) では、不純物は、一般的に、非ウロン酸糖類、ラムノースである。1, 4-結合ポリ (α -L-グルロン酸) では、不純物は、一般的に、ウロン酸糖類、マンヌロン酸である。本発明に使用される 1, 4-結合ポリ (α -D-ガラクトツロン酸) の D-ガラクトツロン酸含量は、85 重量%を超える。より好ましくは、D-ガラクトツロン酸含量は、90 重量%を超える。さらに好ましくは、D-ガラクトツロン酸含量は、95 重量%を超える。本発明に使用される 1, 4-結合ポリ (α -L-グルロン酸) の L-グルロン酸含量は、80 重量%を超える。より好ましくは、L-グルロン酸含量は、85 重量%を超える。さらに好ましくは、L-グルロン酸含量は、90 重量%を超える。

【0029】

1, 4-結合ポリ (α -D-ガラクトツロン酸) は、レモン、ライム、グレープフルーツ、オレンジ、マンゴ、リンゴ、サンフラワーおよびサトウダイコン等の果実から得られる天然ヒドロコロイドであるペクチンの加水分解および脱エステル化により得ることができる。高水溶性の 1, 4-結合ポリ (α -D-ガラクトツロン酸) 生成物を加水分解反応溶液より分離するためには、(1) 溶媒を蒸発させる、(2) 生成物の溶解性が低い溶媒の添加により沈殿を促進する、または (

1) と (2) の組み合わせを行なう。1, 4-結合ポリ (α -L-グルロン酸) は、ジャイアントケルプ (*Macrocystis pyrifera*)、ホーステールケルプ (*Laminaria digitata*) およびシュガーケルプ (*Laminaria saccharina*) 等の海草から得られる天然多糖類であるアルギン酸を部分加水分解した後、選択沈殿させることにより得ることができる。選択沈殿は、1, 4-結合ポリ (α -D-グルロン酸) 生成物の水性溶液へ酢酸を至適量添加することにより調整できる。

【0030】

本発明において使用されるポリウロン酸の数平均分子量は、約700～8,000である。より好ましくは、ポリウロン酸の数平均分子量は、約700～約5,000である。

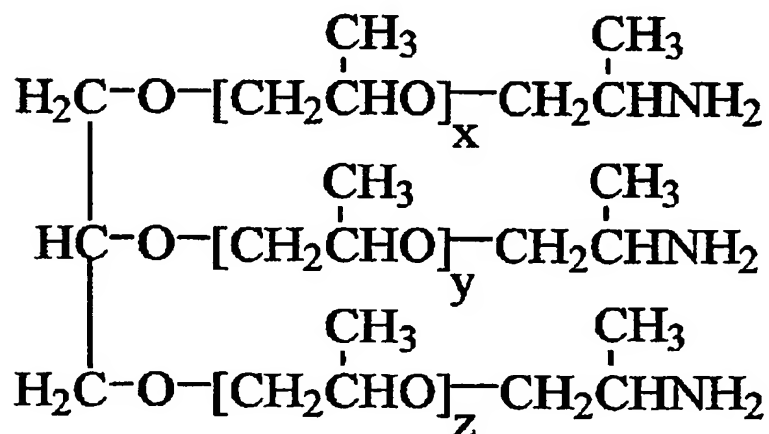
【0031】

<疎水性ポリマー部分>

疎水性ポリマー部分は、以下の一般式で表わされるグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンから誘導される。

【0032】

【化4】



【0033】

ここで、 $x+y+z$ の総和の平均値は、10以上100以下である。グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンは、Huntsman Corporation 社 (Performance Chemicals Division

、ヒューストン、テキサス州、米国)より市販されている。このような化合物は、ポリウレア系においては、RIMおよびスプレー用途において高反応性ソフトブロックとして使用されている。また、エポキシ系においては、熱可塑性改質剤および接着増進剤として使用されている。また、ポリウレタンのエラストマーおよびフォームにおいては、改質剤および硬化剤として使用されている。現時点では、Huntsman Corporation社より、平均分子量分布が異なる2種類のグリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミン、Jeffamine XJT-509およびJeffamine T-5000が市販されている。Jeffamine XJT-509の平均分子量は約3,000で、 $x+y+z$ の総和の平均値は約50である。Jeffamine T-5000の平均分子量は約5,000で、 $x+y+z$ の総和の平均値は約80である。この2種類の製品は、米国特許第6,242,529号のいかなる疎水性ポリマーよりも相当に低い価格で市販されている。Jeffamine XJT-509およびJeffamine T-5000は両方とも、疎水性ポリマーの性質から予測されるように水に不溶であるが、一方、アルコール性溶媒に対する溶解性は極めて高い。 $x+y+z$ の総和が下限値である10に近づくと、このようなグリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミンが、ほんのわずか水に溶解するようになると予測され得る。

【0034】

＜ポリウロン酸の還元末端へのグリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミンの還元的アミノ化＞

本発明における疎水性ポリマーであるグリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミンは、ポリウロン酸の還元末端に還元的アミノ化により共有結合的に結合されている。以下に説明するように、還元的アミノ化による共有結合的な結合に関しては、考慮すべき重要な事項がいくつかある。

【0035】

第一に考慮すべきことは、グリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミンの1分子あたりにポリウロン酸分子を1つだけ結合させるために、ポリウロン酸に対して少なくとも3倍以上のトリアミン分子を使用する必要があるということで

ある。このようにする必要があるのは、トリアミンには、アミン官能基が3つあり、その内の2つは、グリセリル単位の末端ヒドロキシル基の酸素原子に結合しているポリ（オキシプロピレン）分岐にあり、あと1つは同じグリセリル単位の中央部のヒドロキシル基の酸素原子に結合しているポリ（オキシプロピレン）分岐にあるからである。好ましくは、少なくとも5当量以上のグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンを含有する溶液に、ポリウロン酸の溶液を加えていく。グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン1つに少量のポリウロン酸が2つ結合することによる目標生成物のコンタミネーションが實際上回避できないことも、本発明の範囲に含む。

【0036】

第二に考慮すべきことは、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン1分子当たりにポリウロン酸分子を1つだけ結合させるにあたり、前項に記載した回避不可能な少量のコンタミネーションを無視したとしても、得られる生成物が複雑な混合物であることを明示的に記述しておくことである。まず、第一に出発物質であるポリウロン酸自体が、重合度が比較的広範であるポリウロン酸分子の複雑な混合物である。理論的には、重合度が全く同じポリウロン酸分子を含む純粋な成分を得るために出発物質であるポリウロン酸に高価かつ時間のかかる分離方法を適用することは可能であるが、このような方法は、経済的に不適當であり、分散剤生成物に求められる性能を考慮しても不必要である。第二に、出発物質であるグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン自体も、比較的に広範な数のプロピレンオキシド単位を有するグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン分子の複雑な混合物であるということである。また、3つのグリセリルヒドロキシル基間のプロピレンオキシド単位の分布も相当に異なる。出発物質であるポリウロン酸に関すれば、出発物質であるグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンを還元的アミノ化反応の前に構造的に純粋な成分に分離しようとすることは、経済的に不適當であり、分散剤生成物に求められる性能を考慮しても不必要である。第三に、広範な分布を有するポリウロン酸分子と広範な分布を有するグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン分子を組み合わせることにより、生成される生成物の分子量分布は、さらに広範な分布となる。繰り返しに

なるが、還元的アミノ化反応の後で、分散剤生成物を構造的に純粋な成分に分離しようとすることは、経済的に不適當であり、分散剤生成物に求められる性能を考慮しても不必要である。第四に、たとえ2つの出発物質が構造的に純粋な成分であっても、現実的な反応条件下では、1種類のポリウロン酸分子と1種類のグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン分子の組み合わせからは、3種類の異性体の混合物が生成される。すなわち、統計的に約三分の一は、グリセリル単位の末端ヒドロキシル基の酸素原子に結合しているポリ（オキシプロピレン）分岐の2つのうちの1つにポリウロン酸が1つ結合したもので、統計的に約三分の一は、グリセリル単位の末端ヒドロキシル基の酸素原子に結合しているポリ（オキシプロピレン）分岐の2つのうちの他の1つの分岐にポリウロン酸が1つ結合したもので、統計的に約三分の一は、グリセリル単位の中央部のヒドロキシル基の酸素原子に結合しているポリ（オキシプロピレン）分岐にポリウロン酸が1つ結合したものである。このような位置異性体を考慮すると、広範な分布を有するポリウロン酸分子と広範な分布を有するグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン分子の組み合わせによる、3つの結合位置を有する生成物の分子量の分布は、位置異性体がないと仮定した場合より、さらに広範となる。上記したように、還元的アミノ化反応の後で、分散剤生成物を構造的に純粋な成分に分離しようとすることは、経済的に不適當であり、分散剤生成物に求められる性能を考慮しても不必要である。

【0037】

第三に考慮すべきことは、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン1分子あたりにポリウロン酸分子を1つだけ結合させるにあたり、絶対に必要ではないが、2つの反応物質の反応を均一な溶液中で行なうことが極めて望ましい。2つの反応物質の初期の混合を均一な条件下で行なうことは、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン分子がポリウロン酸に対して過剰に存在するという条件を実現する上で、望ましい。不均一な混合の場合、物質移動の制約により、分子スケールでの分子過剰条件の実現が困難になる。換言すると、たとえグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが極度に過剰に存在したとしても、1つの反応物質が一方の反応物質を含む異なる相に移動できる速度は、反応物質

間に存在する界面部分の表面積の広さによって、制限されるということである。最悪の場合、(1)逆移動に比べて、グリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンが、優先的にポリウロン酸成分を含む相に移動する、および(2) 相間移動速度に対して反応物質間の反応が速くなる、ということがある。この場合、相間移動速度が制限され、グリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンの1分子が、ポリウロン酸を含む相に移動後、ポリウロン酸の3分子がグリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンの1分子と結合する確率が高くなる。このような状態は、グリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミン反応物質を過剰に使用する本来の目的に反する。

【0038】

したがって、この第三の考慮すべきことに関しては、均一な溶液中で還元的アミノ化反応を行なうことが極めて望ましい。ここで、ポリウロン酸成分は親水性が強く、グリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミン成分はその構造上疎水性なので、適合性のある溶媒の選択が問題として浮上してくる。しかしながら、本発明者は、ポリウロン酸の水性溶液またはスラリーをグリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンと少量の水を含むメタノール溶液に、ゆっくりと加えることにより均一な溶液が生成されることを知見した。メタノールの一部をエタノール、n-プロパノールおよびイソプロパノール等の高級アルコールに代えても最終混合物の均一性は失われないが、メタノールが必須成分であると考えられる。不均一な混合も、本発明の範囲内であるが、上記した理由により好ましいものとはされない。

【0039】

第四に考慮すべきことは、当業者に公知の方法の使用により、還元的アミノ化反応が行なえるということである。上記したように、この反応は、反応物資が均一な溶液中で行なうことが望ましい。還元的アミノ化は、ボラン化合物、水素化ホウ素化合物またはシアノ水素化ホウ素化合物を使用することによって、簡便に行われる。一般的に使用されるボラン化合物は、ボラン-アンモニア化合物、ボラン-tert-ブチルアミン化合物、ボラン-N, N-ジエチルアニリン化合物、ボラン-N, N-ジイソプロピルエチルアミン化合物、ボラン-ジメチルア

ミン化合物、ボラン-N-エチル-N-イソプロピルアニリン化合物、ボラン-4-エチルモルホリン化合物、ボラン-モルホリン化合物、ボラン-ピリジン化合物、ボラン-トリエチルアミン化合物、およびボラン-トリメチルアミン化合物等である。一般的に使用される水素化ホウ素化合物は、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムおよび水素化ホウ素テトラブチルアンモニウム等である。一般的に使用されるシアノ水素化ホウ素化合物は、シアノ水素化ホウ素ナトリウム、シアノ水素化ホウ素カリウム、シアノ水素化ホウ素リチウムおよびシアノ水素化ホウ素テトラブチルアンモニウム等である。

【0040】

簡便かつ選択的な別の方法としては、金属触媒を使用する接触水素化がある。一般的な金属触媒としては、すべての第8族金属が対象となるが、ニッケル、パラジウム、白金およびルテニウムが好ましい。この金属触媒は、担持させた形で使用してもよいし、担持させないで使用してもよい。水素圧力は100 psi ($6.895 \times 10^5 \text{ Pa}$) を超えるが、700 psi ($4.827 \times 10^6 \text{ Pa}$) を超える圧力がより好ましい。反応温度は10~100°Cであるが、30~70°Cがさらに好ましい。還元的アミノ化に使用できるが、選択性のより低い試薬としては、1) 亜鉛と塩酸、2) 鉄ペンタカルボニルとアルコール性水酸化カリウム、および3) ギ酸などがある。

【0041】

生成物の単離は、反応溶媒を蒸発させてから、未反応のグリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンを選択的に溶解するが、生成物を溶解しない溶媒で反応生成物を洗浄することにより簡便に実現できる。未反応のグリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンは回収後、出発物質として再利用可能である。洗浄後、グリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンが除去された生成物は、中和塩基の添加の有無に関わらず、水に溶解する。生成物の純度が重大事項である場合は、限外濾過により、さらに精製を行なうことが好ましい。

【0042】

還元的アミノ化プロセスは、当業者に公知の方法のバッチプロセスまたは連続

プロセスのどちらにもよっても行なえる。

【0043】

<顔料>

本発明における顔料には、有機または無機顔料からなる群から少なくとも1種類が選択される。本発明における「顔料」とは、不溶性着色剤のことである。

【0044】

顔料粒子の大きさは、顔料分散インクがインクジェット印刷装置、とりわけ典型的に直径が10～50ミクロンの範囲にある吐出ノズルを通して自由に飛翔するに十分な程度に小さくしなければならない。顔料の粒径は、好ましくは10ミクロン以下、より好ましくは0.1ミクロン以下である。

【0045】

選択された顔料は、乾燥または湿潤の形態で使用できる。通常、顔料は水性媒体中で製造され、この顔料は水湿潤プレスケーキとして得られる。このプレスケーキの形態では、顔料は、乾燥形態ほどの凝集はしない。顔料分散剤の製造にあたり、湿潤プレスケーキの形態での顔料は、乾燥顔料ほどの解凝集を必要としない。

【0046】

本発明において利用可能な顔料としては、以下のものなどが挙げられる：シムラーファーストイエローGF（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー12）、シムラーファーストイエローGRF（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー13）、シムラーファーストイエロー5GF（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー14）、Irgalite Yellow CG（Ciba-Geigy社製；C. I. ピグメントイエロー16）、シムラーファーストイエローHGF（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー17）、シムラーファーストイエロー4117（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー73）、シムラーファーストイエロー4191N（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー74）、シムラーファーストイエロー4181（大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー

83)、Chromophthal Yellow 3G (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントイエロー93)、Chromophthal Yellow GR (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントイエロー95)、シムラーファーストイエロー4186 (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントイエロー97)、Hansa Brilliant Yellow 10GX (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントイエロー98)、Permanent Yellow G3R-01 (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントイエロー114)、Chromophthal Yellow 8G (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントイエロー128)、Irgazin Yellow 5GT (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントイエロー129)、Hostaperm Yellow H4G (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントイエロー151)、シムラーファーストイエロー4192 (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントイエロー154)、Hostaperm Orange GR (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントオレンジ43)、Paliogen Orange (BASF社製; C. I. ピグメントオレンジ51)、シムラーブリリアントカーミン (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントレッド57:1)、ファーストゲンスーパーマゼンタ (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントレッド122)、Paliogen Red L3870 (BASF社製; C. I. ピグメントレッド123)、Hostaperm Scarlet GO (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントレッド168)、Permanent Rubine F6B (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントレッド184)、Monastral Magenta (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントレッド202)、Monastral Scarlet (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントレッド207)、ファーストゲンブルーGP-100 (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントブルー15:2)、ファーストゲンブルーGNPR (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントブルー15:

3)、ファーストゲンブルーGNPS (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントブルー15:4)、Micracet Blue R (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントブルー60)、ファーストゲングリーンS (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントグリーン7)、ファーストゲングリーン2YK (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントグリーン36)、ファーストゲンスーパーレッド (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントバイオレット19)、ファーストゲンスーパーバイオレット (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントバイオレット23)、Monastrol Maroon RT-229-D (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントバイオレット42)、Raven 1170 (Columbian Chemicals社製; C. I. ピグメントブラック7)、スペシャルブラック4A (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)、S160 (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)、S170 (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)、およびFW18 (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)。

【0047】

本発明のインク組成物中における顔料の量は、約0.1~20重量%、より好ましくは0.1~10重量%が好ましい。

【0048】

<水>

水は、本発明の顔料分散水性インク組成物のための主要溶媒である。インク組成物に含ませることができる追加成分をさらに以下に示す。本発明によるインク組成物中の水性キャリア媒体の量は、70~99.8重量%である。

【0049】

<塩基>

顔料分散剤のポリウロン酸部分を水性媒体に可溶化させるために、カルボン酸官能基の一部または全ての中和を必要とすることがある。このための適切な塩基としては、有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物およびそれらの混合物などが挙げられる。適切な塩基としては、例えば、以下のものが挙げら

れる：メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルモノエタノールアミン、N,N-ジメチルモノエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウムおよび水酸化セシウム。

【0050】

＜水溶性補助溶媒＞

上記した成分の他に、インクは、任意に1種以上の水溶性有機溶媒を含有できる。水溶性有機溶媒は、よく知られており、(1) イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、(2) アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、(3) テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、(4) エチルアセテート、プロピレンカルボネート等のエステル類、(5) エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2-ヘプタンジオール、チオジグリコール、グリセロール等の多価アルコール類、(6) エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノsec-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノtert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-アミルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノsec-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテル、ジ

エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-イソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ- n -プロピルエーテルおよびジプロピレングリコールモノ- n -ブチルエーテル等の多価アルコール類の低級アルキルエーテル、(7) 尿素、ピロリドン、 N -メチル-2-ピロリドン等の窒素含有化合物、(8) ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホキシド等のイオウ含有化合物がある。インクに使用される補助溶媒の総量は特に限定されないが、好ましくは、補助溶媒は0.5~40重量%の範囲で存在する。

【0051】

<その他の成分>

上記で記載した成分の他に、インクは、アニオン性または非イオン性界面活性剤からなる群から選択される1種以上の浸透性付与界面活性剤を任意に含有してよい。アニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホネートおよび高級アルコールリン酸エステル塩等が挙げられる。非イオン界面活性剤としては、例えば、アセチレンジオールのエチレンオキシド付加物、高級アルコールのエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、脂肪族エチレンオキシド付加物、高級アルコール脂肪酸エステルのエチレンオキシド付加、高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加、脂肪酸アミドのエチレンオキシド付加、ポリプロピレングリコールのエチレンオキシド付加、多価アルコールの脂肪酸エステル、アルカノールアミン脂肪酸アミドおよびエチレンオキシド-プロピレンオキシドコポリマー等が挙げられる。米国、18195、ペンシルベニア州アレタウンにある Air Products and Chemicals Inc. 社より市販されているアセチレン系ジオールまたはアセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物が好ましく使用される。これらの例としては、サーフィノール104 (テトラメチルデシンジオール)、サーフィノール465 (エトキシ化テトラメチルデシンジオール)、サーフィノールCT-136 (アセチレン系ジオールとアニ

オン界面活性剤との配合物)、サーフィノールGA(アセチレン系ジオール配合物)およびサーフィノールTG(エチレングリコールへのアセチレン系ジオール配合物)が挙げられる。ドイツのBYK Chemie GmbH社より市販されているエトキシ化/プロポキシ化シリコン系界面活性剤も好ましく使用される。インクにおける浸透性付与界面活性剤の使用量は、特に限定されないが、好ましくは、0.01~5重量%の範囲である。インクは、上記の浸透性付与界面活性剤の他、pH緩衝剤、殺生剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、腐蝕防止剤および酸化防止剤などの添加剤を含有してもよい。インクの全ての組成物の量は、インク粘度が20℃で10cps未満であるように選択される。

【0052】

<インクの調製>

本発明のインク組成物は、適当な方法を用いて、上記した成分を分散・混合することにより1工程で調製できる。また、インク組成物は、1)上記した成分の一部を分散・混合し、2)その後、残りの成分を分散液に添加・混合することにより、2工程で調製することもできる。分散工程は、ボールミル、サンドミル、アトリッター、ミニミル、ロールミル、アジテータミル、Henshelミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミルまたはオングミルを用いて、均一な分散液が得られるように行なうことができる。

【0053】

まず着色インクを濃縮形態で調製した後、この濃縮分散液を希釈してインクジェットプリンタに使用するのに適切な濃度にするのが望ましい。また、一般的に、顔料分散水性インク組成物を、好ましくは金属メッシュフィルタまたはメンブレンフィルタを用いて、濾過することが望ましい。濾過は、濾過されているインク組成物に圧力を加えるか、濾過装置の受容端の圧力を減少することによって行なってもよい。遠心分離を使用して、インクジェットプリンタのプリントヘッドのノズルを詰まらせる原因となる大きな粒子を除去してもよい。

【0054】

【実施例】

本発明を以下に具体的な実施例によってさらに詳細に説明する。しかし、本発

明は斯かる実施例に何ら制限されるものではない。

【0055】

<ポリガラクツロン酸の製造>

温度計、オーバーヘッドスターラおよび冷却器を取り付けた四口1 L丸底フラスコを温度調節ができる加熱用マントルにぴったりと入れた。81%のギ酸溶液600g（脱イオン水と88%試薬級のギ酸（関東化学株式会社、日本）より調製した）をフラスコに加えた。次に、ゆっくりと攪拌しながらギ酸溶液を90℃までに加熱した。激しく攪拌しながら、パウダー・ファンネルを使用してリンゴペクチン45g（Classic AM 201、Herbstreith & Fox社製、ドイツ）を加熱したギ酸溶液にゆっくりと加えた。フラスコの四つ目の口は、窒素流でシステム内を急速にパージした後、ガラス栓で栓をした。パージ後、オイルバブラーに接続した窒素インレットアダプターを冷却器の頂部に取り付け、遅目に調整した窒素流をオイルバブラーを通して、流し始めた。ペクチンは、60分間激しく攪拌することにより、完全に溶解した。次に、溶液を穏やかに攪拌しながら、溶液を加熱還流の状態まで加熱した。攪拌しながら加熱還流を連続5時間行ない、その後、溶液を約40℃までに自然冷却した。少量の茶色の不溶性不純物を除去するために、この温かい溶液をワットマン濾紙No. 1で濾過して、1 Lの三角フラスコに濾液を移した。それから、集めた濾液を1 Lのナス型フラスコに移した。ウォーターバス温度を60℃に設定し、循環型アスピレータ装備のロータリーエバポレータを使用して、フラスコ内に粘度のある薄茶色の油性残留物が析出するまで、溶液を蒸発させた。フラスコにエタノールを700 mL加えると、黄色がかった白色結晶固体の沈殿が直ちに発生した。受容フラスコ内を減圧するためにアスピレータを使用し、固体を微細な多孔質ガラス濾過器（孔径16～40ミクロン）で濾過して集めた。固体を約400 mLのエタノールで2回洗浄し、自然乾燥させた。最後に、恒量となるまで、固体を真空乾燥させた。生成物の収量は14.5gであった。得られた生成物の重合度を、P. A. ShafferおよびM. Somogyi（J. Biol. Chem., 100, 695-713（1933））の方法によって、21.2と決定した。また、生成物は、ジメチル-d₆スルホキシド（(CD₃)₂SO）およびトリフ

ルオロ酢酸-d₁ (CF₃CO₂D) 溶液中での¹H NMRならびにD₂O溶液中での¹³C NMRによっても構造が決定された。この両方のスペクトルは、高純度のポリガラクトロン酸の混合物のものと同一であった。

【0056】

<ポリグルロン酸の製造>

1000 mL ビーカーに入れた脱イオン水450 mL にアルギン酸150 g (超低粘度アルギン酸、株式会社紀文フードケミファ、東京、日本) を加え、スラリー状にした。オーバーヘッドスターラでスラリーを攪拌しながら、このスラリーに水酸化リチウム水和物28 g を加えた。アルギン酸が溶解して、pH 値が約4.15の溶液が得られた。脱イオン水を加えて全体の体積を600 mL にした。次に、攪拌しながら、31重量%の過酸化水素水100 g および消泡剤としてn-ノニルアルコール2 mL を加えた。硫酸第一鉄七水和物0.65 g を含む溶液40 mL を新しく作り、攪拌しながらそれをアルギン酸/過酸化水素溶液に加えた。この溶液を4時間激しく攪拌した。この間、顕著な発熱が観察され、その後鎮まった。まだこの溶液が暖かい間(約40℃)に、攪拌しながら、さらに31重量%の過酸化水素水20 g を加えた。さらに2時間、この溶液を激しく攪拌した。この間は、穏やかな発熱が観察された。次に、この混合物を60℃で30分間加熱し、熱い状態のままワットマン濾紙No. 1で濾過した。室温まで冷却してから、濾液を1 L のナス型フラスコに移した。ウォーターバス温度を60℃に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、溶液体積を約250 mL にまで濃縮した。次に、水洗しながら溶液を1 L ビーカーに移し、全体積が最大で300 mL となるようにした。この溶液を激しく攪拌しながら、氷酢酸を300 mL ゆっくりと加えると、固体が沈殿した。沈殿した固体を微細な多孔質ガラスフィルター(孔径16~40ミクロン)で吸引濾過して集めた。湿った固体を脱イオン水約100 mL と共に1 L ビーカーに移した。固体と水を激しく攪拌して、均一なスラリーが得られるようにした。スラリーを攪拌しながら、95%エタノール800 mL をゆっくり加えた。1時間攪拌後、固体を微細な多孔質ガラスフィルター(孔径16~40ミクロン)で吸引濾過して集めた。固体を95%エタノールで数回洗浄し、それから自然乾燥させた。最後に、恒量となるまで、固体

を真空乾燥させた。生成物の収量は 18.5 g であった。得られた生成物の重合度を、上記に記載した P. A. Shaffer および M. Somogyi の方法によって、13.2 と決定した。また、生成物は、ジメチルー d_6 スルホキシド ($(CD_3)_2SO$) およびトリフルオロ酢酸- d_1 (CF_3CO_2D) 溶液中での 1H NMR ならびに D_2O 溶液中での ^{13}C NMR によっても構造が決定された。これらのスペクトルは、そのほとんどがポリグルロン酸である、純粋なポリグルロン酸の混合物とポリウロン酸の混合物のものと同一であったが、少量のマンヌロン酸を不純物として含んでいた。混合物中のグルロン酸含量は、85 重量%を超えた。

【0057】

<顔料分散剤 A>

<グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンのポリガラクトロン酸への還元的アミノ化>

200 mL ビーカーに入れた脱イオン水 200 mL に、上記の通り製造したポリガラクトロン酸 40 g を加え、スラリー状にした。磁気攪拌子で攪拌しながら、混合物を約 50 °C にまで加熱し、ポリガラクトロン酸のほとんどを溶解した。200 g のグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミン (Jeffamine XJT-509、 $x+y+z$ が約 50、Huntsman Chemicals Division 社製、Performance Chemicals Division、ヒューストン、テキサス州、米国)、フットボール型の磁気攪拌子、1,200 g のメタノールおよび 200 g の脱イオン水を 2 L ビーカーに加えた。磁気攪拌子で溶液を攪拌して、均一な溶液を得た。グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンのメタノール溶液を攪拌しながら、水性スラリー状の温かいポリガラクトロン酸を、グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンのメタノール溶液に素早く加えた。混合物を 2 時間連続攪拌して、均一な茶色の溶液を得た。ビーカーにプラスチックカバーをして 60 時間放置した。次に、ポリガラクトロン酸/グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンの溶液の約三分の二を 1 L のナス型フラスコに移した。ウォーターバス温度を 70 °C に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、溶液体積を約 350 mL にまで濃縮した。ナス型

フラスコをロータリーエバポレータから取り外して、残りの三分の一のポリガラクトン酸／グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンの溶液をナス型フラスコに移した。再度、ウォーターバス温度を70℃に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、揮発性溶媒が回収されなくなるまで溶液を濃縮して、濃褐色の油性残留物を1Lのナス型フラスコに得た。油性残留物を75%メタノール／25%エタノール溶液500mLで3回洗浄し、洗浄溶液を捨てた。洗浄したことで、油性残留物が部分的に固化した。粘着性の茶色の固体をメタノール950mLと98%ギ酸溶液300mLの混合溶液で溶解し、2Lビーカーに移した。磁気攪拌機とフットボール型の磁気攪拌子で溶液を攪拌しながら、ボランージメチルアミン化合物20gを加えた。この化合物は速やかに溶解し、混合溶液をさらに36時間攪拌した。この時、溶液の色が顕著に明るくなった。次に、上記したように、ウォーターバス温度を70℃に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、溶液体積を約400mLにまで濃縮した。次に、脱イオン水600mL、イソプロパノール600mL、98%ギ酸溶液200mLを溶液に加え、混合物溶液を2Lのフラスコに移した。溶液を攪拌しながら、分子量10,000等級のメンブレン孔径である12のポリスルホンプレートで構成されたMillipore Minitanシステムを使用した限外濾過により、溶液を濾過した。精製された液体はもとの容器に再循環され、一方、メンブレンを透過したグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン含有の浸透液体は、回収後に捨てた。除去された浸透液体を補うために、2Lのフラスコに、脱イオン水／イソプロパノール／ギ酸溶液を定期的に加えた。限外濾過により、溶液体積を約500mLにまで濃縮した。回収した浸透液体の全体積は、約5Lであった。この操作により精製した溶液を、加圧下で5ミクロンのメンブレンフィルタにより濾過して、少量の固体不純物を除去した。上記の通り、ウォーターバス温度を70℃に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、濾液から揮発性溶媒を蒸発させた。薄茶色の油性残留物が恒量となるまで、オイルタイプ真空ポンプを使用して乾燥させた。生成物の収量は57.5gであった。300mLフラスコに、乾燥固体30.0gと脱イオン水150gを入れた。激しく攪拌しながら約40℃にまで加温し、固体がほとんど溶解するまで固体水酸化リチウムを徐々に加えた。

この時、混合物の pH は約 7.5 であった。混合物の pH を監視しながら、混合物の pH が 8.5 の一定値に達するまで水酸化リチウム-水和物溶液（5 重量%）を攪拌下で滴下した。溶液の総重量が 200 g になるまで水を追加した。得られた溶液を 5 ミクロンのメンブレンフィルタで濾過し、操作を終了した。

【0058】

<顔料分散剤 B>

<グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンのポリグルロン酸への還元的アミノ化>

200 mL ビーカーに入れた脱イオン水 200 mL に、上記の通り製造したポリグルロン酸 40 g を加え、スラリー状にした。200 g のグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン（Jeffamine XJT-509、 $x+y+z$ が約 50、Huntsman Corporation 社製、Performance Chemicals Division、ヒューストン、テキサス州、米国）、フットボール型の磁気攪拌子、1,000 g のメタノールおよび 200 g の脱イオン水を 2 L ビーカーに加えた。磁気攪拌子で溶液を攪拌して、均一な溶液を得た。グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンのメタノール溶液を攪拌しながら、水性スラリー状のポリグルロン酸を、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンのメタノール溶液に素早く加えた。混合物を 2 時間連続攪拌して、均一な茶色の溶液を得た。ビーカーにプラスチックカバーをして 60 時間放置した。次に、ポリグルロン酸/グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンの溶液の約三分の二を 1 L のナス型フラスコに移した。ウォーターバス温度を 70℃ に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、溶液体積を約 300 mL にまで濃縮した。ナス型フラスコをロータリーエバポレータから取り外して、残りの三分の一のポリグルロン酸/グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンの溶液をナス型フラスコに移した。再度、ウォーターバス温度を 70℃ に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、揮発性溶媒が回収されなくなるまで溶液を濃縮して、濃褐色の油性残留物を 1 L のナス型フラスコに得た。油性残留物を 75% メタノール/25% エタノール溶液 500 mL で 3 回洗浄し、洗浄溶液を捨てた。洗浄したことで、油性残留物が部分的に固化した。粘着性の

茶色の固体をメタノール 950 mL と 98%ギ酸溶液 300 mL の混合溶液で溶解し、2 L ビーカーに移した。磁気攪拌機とフットボール型の磁気攪拌子で溶液を攪拌しながら、ボランージメチルアミン化合物 20 g を加えた。この化合物は速やかに溶解し、混合溶液をさらに 36 時間攪拌した。この時、溶液の色が顕著に明るくなった。次に、上記したように、ウォーターバス温度を 70℃ に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、揮発性溶媒が回収されなくなるまで溶液を濃縮して、濃褐色の油性残留物を 1 L のナス型フラスコに得た。次に、脱イオン水 800 mL、イソプロパノール 600 mL、98%ギ酸溶液 200 mL を溶液に加え、混合溶液を 2 L のフラスコに移した。溶液を攪拌しながら、分子量 10,000 等級のメンブレン孔径である 12 のポリスルホンプレートで構成された Millipore Minitan システムを使用した限外濾過により、溶液を濾過した。精製された液体はもとの容器に再循環され、一方、メンブレンを透過したグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン含有の浸透液体は、回収後に捨てた。除去された浸透液体を補うために、2 L のフラスコに、脱イオン水／イソプロパノール／ギ酸溶液を定期的に加えた。限外濾過により、溶液体積を約 500 mL にまで濃縮した。回収した浸透液体の全体積は、約 5 L であった。この操作により精製した溶液を、加圧下で 5 ミクロンのメンブレンフィルタにより濾過して、少量の固体不純物を除去した。上記の通り、ウォーターバス温度を 70℃ に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、濾液から揮発性溶媒を蒸発させた。薄茶色の油性残留物が恒量となるまで、オイルタイプ真空ポンプを使用して乾燥させた。生成物の収量は 52.8 g であった。300 mL フラスコに、乾燥固体 30.0 g と脱イオン水 150 g を入れた。激しく攪拌しながら約 40℃ にまで加温し、固体がほとんど溶解するまで固体水酸化リチウムを徐々に加えた。この時、混合物の pH は約 7.5 であった。混合物の pH を監視しながら、混合物の pH が 8.8 の一定値に達するまで水酸化リチウム一水和物溶液（5 重量%）を攪拌下で滴下した。溶液の総重量が 200 g になるまで水を追加した。得られた溶液を 5 ミクロンのメンブレンフィルタで濾過し、操作を終了した。

【0059】

<顔料分散剤C>

<比較例 アクリル樹脂>

Joncryl 62 (SC Johnson Polymer 社製; アクリル樹脂溶液; 34 重量% 固体) を顔料分散剤の調製用に使用した。

【0060】

<顔料分散剤D>

<比較例 ブチルメタクリレート-メチルメタクリレート-メタクリル酸樹脂>

本例で使用されたポリマー分散剤は、米国特許第 5,085,698 号に従って製造されたブチルメタクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸のブロックコポリマー (BMA/MMA/MA) であった。ブロックコポリマーを水酸化カリウムで中和し、25 重量% 固体の溶液になるように希釈した。この溶液を 5 ミクロンのメンブレンフィルタで濾過した。

【0061】

<顔料分散液の一般的調製法>

下記にリストした成分を混合し、混合物を Eiger Motormill M250 VSE-EXJ (Eiger Japan 社製、東京、日本) を使用して分散させた。ミリングに使用したガラス球 (直径: 1.0 mm) の全体積は、175 mL であった。ミリングは、4500 rpm で 30 時間行った。

顔料	30 g
顔料分散剤溶液 (上記の A、B、C または D)	表 1 参照
脱イオン水	表 1 参照

顔料分散液の収量は約 200 g であった。表 1 に示す顔料分散液を調製した。すべての分散液について、平均粒径は 100~120 ナノメートルであった。

【0062】

【表 1】

分散液	顔料	顔料分散剤溶液 (重量)	脱イオン水 (重量)
黒A	Black FW 18 (Degussa)	顔料分散剤A 100g	120g
黒B	Black FW 18 (Degussa)	顔料分散剤B 100g	120g
シアンA	Toner Cyan B (Clariant)	顔料分散剤A 120g	100g
シアンB	Toner Cyan B (Clariant)	顔料分散剤B 120g	100g
黄A	Toner Yellow HG (Clariant)	顔料分散剤A 120g	100g
黄B	Toner Yellow HG (Clariant)	顔料分散剤B 120g	100g
マゼンタA	Toner Magenta EO (Clariant)	顔料分散剤A 120g	100g
マゼンタB	Toner Magenta EO (Clariant)	顔料分散剤B 120g	100g
比較例 黒A	Black FW 18 (Degussa)	顔料分散剤C 44g	176g
比較例 黒B	Black FW 18 (Degussa)	顔料分散剤D 60g	160g
比較例 シアン	Toner Cyan B (Clariant)	顔料分散剤D 72g	148g

【0063】

<インクの一般的調製法>

攪拌しながら、下記にリストした成分を順番にビーカーに入れた。混合物を3時間攪拌した。次に、インクジェットプリンタに適合するインクを得るため、混合物を8ミクロンのメンブレンフィルタで濾過した。

顔料分散液

表2 参照

脱イオン水

表2 参照

補助溶媒

表2 参照

サーフィノール465 (アセチレンジオールのエチレンオキシド付加体: Air Products社製 1g

表2に示すインクを調製した。表2では以下の補助溶媒に、以下の略号を使用した。グリセロール=gly、ジエチレングリコール=DEG、トリエチレングリコール=TEG、テトラエチレングリコール=TeEG、ジエチレングリコールモノー-n-ブチルエーテル=DEG-mBE、トリエチレングリコールモノー

n-ブチルエーテル=TEG-mBEおよび1, 2-ヘキサンジオール=HD。

【0064】

【表2】

試料	顔料分散液 (重量)	水 (重量)	補助溶媒 (g重量)
例1	黒A 50g	27.5g	gly (12)、TEG (5)、HD (4)、DEG-mBE (0.5)
例2	黒A 50g	30g	gly (11)、TeEG (4)、HD (3)、DEG-mBE (1)
例3	黒B 50g	29.5g	gly (11.5)、TEG (4)、HD (3)、DEG-mBE (1)
例4	黒B 50g	26g	gly (14)、TEG (4)、TEG-mBE (5)
例9	シアンA 34g	35g	gly (20)、TEG (5)、TEG-mBE (5)
例10	シアンB 32g	37g	gly (20)、TeEG (5)、HD (3)、TEG-mBE (2)
例15	黄A 40g	30g	gly (18)、DEG (7)、HD (2)、DEG-mBE (2)
例16	黄B 42g	26g	gly (21)、DEG (5)、TEG-mBE (5)
例17	マゼンタA 45g	29g	gly (15)、TEG (5)、TEG-mBE (5)
例18	マゼンタB 45g	33g	gly (13)、TEG (4)、HD (3)、DEG-mBE (1)
比較例1	比較例 黒A 50g	30g	gly (11)、TEG (4)、HD (3)、DEG-mBE (1)
比較例2	比較例 黒B 50g	29g	gly (12)、TEG (4)、HD (3)、DEG-mBE (1)
比較例3	比較例 シアン 32g	37g	gly (20)、TEG (5)、DEG-mBE (5)

【0065】

上記のインクは、下記のように、普通紙での全体的信頼性、印字品質に基づいて評価した。

【0066】

<連続印刷試験>

上記インクの連続印刷条件下における信頼性は、以下のようにして評価した。
まず、インクを脱泡し、熱シール性アルミニウムパックにシールした。次に、インクをPM-900Cプリンタ（セイコーエプソン社製）の黒インクプリントヘッドに装填した。最初に、ノズル全部を使用するラインパターンを印刷して、インクが全てのノズルから良好な方向性で吐出される状態であることを確認した。

（ノズルから吐出されるインク液滴の角偏差は、正常状態のノズル面に対して約±0.5°以内）。印刷パターンを、1インチ当たり360ドットのベタプロッ

クパターンに変え、A4サイズ of 用紙全面に印刷するようにした。この時の印刷速度は、比較的に高速で、1分当たり4枚であった。ブロックパターンおよびラインパターンを印刷用紙に連続印刷して、100枚ごとに、飛行曲がり、ノズルの詰まり、またはベタブロックの光学濃度の減少（5%未満）がないかどうかを評価した。比較例1を除く試験したインクの全てについて、印刷した10,000枚の用紙に関して、飛行曲がり、ノズルの詰まり、またはベタブロックの光学濃度の減少が観察されなかった。これは、信頼性が許容レベルにあることを意味する。一方、比較例1については、5,000枚未満で飛行曲がりが生じた。

【0067】

<長期保存試験>

上記インクのプリントヘッドにおける長期間保存についての信頼性は、以下のようにして評価した。まず、インクを脱泡し、熱シール性アルミニウムパックにシールした。次に、インクをMJ-510Cプリンタ（セイコーエプソン社製）の黒インクプリントヘッドに装填した。最初に、ノズル全部を使用するラインパターンを印刷して、インクが全てのノズルから良好な方向性で吐出される状態であることを確認した。次に、インク供給源をプリントヘッドから外し、それからプリントヘッドをプリンタから取り外した。プリントヘッドを、キャップをせずに、恒温オープン中40°Cに4日間保存した。プリントヘッドをプリンタに再び取り付け、インク供給源をプリントヘッドに再び取り付けした。プリンタのクリーニング操作を実施した後、ノズルの全てを使用するラインパターンの印刷を行なった。クリーニング操作とそれに続くラインパターンの印刷を、全てのノズルにより良好な方向性で印刷できるまで、繰り返した。比較例1を除く試験したインクの全てについて、完全に回復するのに必要とするクリーニング回数は、4回以下であり、これは信頼性が許容レベルにあることを意味する。一方、比較例1については、クリーニング操作を10回行なった後でも、全てのノズルの完全回復は達成できなかった。

【0068】

<熱サイクル試験>

上記インクの2つの極端な温度（-30°Cおよび60°C）での信頼性は、以

下のようにして評価した。まず、インクを脱泡し、30 mL のガラス製試料瓶に密封した。試料瓶を 60 °C の恒温オープンに入れ、この温度条件下で 24 時間保存した。試料を恒温オープンから取り出し、-30 °C の冷凍庫に移し、この温度条件下で 24 時間保存した。この二温度サイクルを合計 10 サイクルが完了するまで繰り返した。最後のサイクルの後、インクを解凍して室温に戻し、ガラス製試料瓶を震盪することなく逆さまにし、試料瓶の底に析出物がないか調べた。比較例 1 を除く試験したインクの全てについて、析出物は観察されなかった。これは、信頼性が許容レベルにあることを意味する。一方、比較例 1 については、析出物が観察された。

【0069】

<乾燥時間試験>

ベタブロックパターンを印刷し、印刷したパターンを 5 秒ずつ間隔を増やしながら拭き取ることにより、上記のインクの乾燥時間を評価した。印刷は、PM-930C プリンタ（セイコーエプソン社製）と Xerox 4024 紙を使用して実施した。試験したインクの全てについて、乾燥時間は 5 秒未満であった。これは、乾燥時間が許容レベルの速さであることを意味する。

【0070】

<印字品質試験>

印字品質は、PM-930C プリンタ（セイコーエプソン社製）を使用して、以下のように評価した。標準的な日本の漢字を、ゴシックおよび明朝を用いて 4 ポイントの文字の大きさを印刷した。普通紙の代表として Xerox 4024 紙を使用し、印字サンプルを 720 dpi で印刷した。印字サンプルを光学顕微鏡を使用して観察し、評価した。印字品質は、以下の基準に従って評価した。評価（A）：漢字が鮮明であり、かつ文字の内部空白にインクの入り込みがない。評価（B）：漢字は鮮明であるが、画数が約 15 を超える漢字において文字の内部空白にインクの入り込みが見られる。評価（C）：漢字が鮮明でなく、画数が約 10 を超える漢字において内部空白に顕著なインクの入り込みが見られる。印字品質試験の結果は、以下の表 3 に示した。

【0071】

【表3】

試料	印字品質
例 1	A
例 2	A
例 3	A
例 4	A
例 5	A
例 6	A
例 7	A
例 8	A
例 9	A
例 10	A
例 11	A
例 12	A
例 13	A
例 14	A
例 15	A
例 16	A
例 17	A
例 18	A
比較例 1	NG
比較例 2	B
比較例 3	B

【0072】

上記の表3の結果より分かるように、本発明におけるインクの全てが、普通紙での印刷試験において優れた結果を示した。

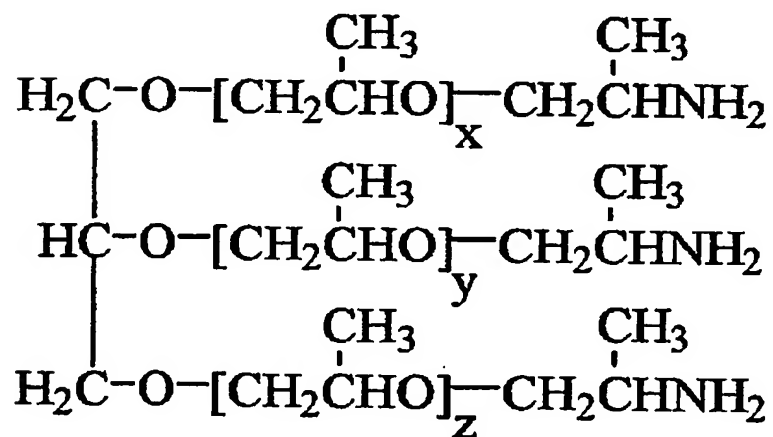
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 とりわけ普通紙において、信頼性のある印刷性能を得られるとともに、印字品質の優れた印刷画像が得られる顔料分散水性インク組成物を提供する。また、顔料分散水性インク組成物の顔料分散剤を、単純な工程かつ低コストで製造し、提供する。

【解決手段】 インクは、主溶媒としての水と、顔料と、顔料分散剤とを少なくとも含有する。該顔料分散剤は、ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミノ化されてなるポリウロン酸誘導体である。

【化1】



【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 2 1 9 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

新規登録

住 所
氏 名

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
セイコーエプソン株式会社